

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-203593

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

C23C 14/06

H01M 4/02

(21)Application number : 2000-337406

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 06.11.2000

(72)Inventor : HISAGAI YUICHI

OTA YUKIHIRO

YAMANAKA SEISAKU

(30)Priority

Priority number : 2000323108

Priority date : 23.10.2000

Priority country : JP

(54) INORGANIC SOLID ELECTROLYTE THIN FILM AND LITHIUM BATTERY MEMBER USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inorganic solid electrolyte thin film and a lithium battery member using it which have high ion conductivity at room temperature and small activating energy.

SOLUTION: The inorganic solid electrolyte thin film contains ingredients shown in the following A to D. A: lithium, B: one or more kinds of elements chosen from a group which consists of phosphorus, silicon, germanium, and gallium, C: sulfur, and D: silver.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-203593
(P2002-203593A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002. 7. 19)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|------------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/36 | | H 0 1 M 10/36 | A 4 K 0 2 9 |
| | | | Z 5 H 0 2 9 |
| C 2 3 C 14/06 | | C 2 3 C 14/06 | D 5 H 0 5 0 |
| | | | L |
| H 0 1 M 4/02 | | H 0 1 M 4/02 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2000-337406 (P2000-337406)
(22) 出願日 平成12年11月6日 (2000. 11. 6)
(31) 優先権主張番号 特願2000-323108 (P2000-323108)
(32) 優先日 平成12年10月23日 (2000. 10. 23)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(72) 発明者 久貝 裕一
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内
(72) 発明者 太田 進啓
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内
(74) 代理人 100100147
弁理士 山野 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機固体電解質薄膜およびそれを用いたリチウム電池部材

(57) 【要約】

【課題】 室温でのイオン伝導度が高く、かつ活性化エネルギーが小さい無機固体電解質薄膜と、それを用いたリチウム電池部材を提供する。

【解決手段】 次のAからDに示した成分を含有する無機固体電解質薄膜である。

A: リチウム

B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素

C: イオウ

D: 銀

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次のAからDに示した成分を含有することを特徴とする無機固体電解質薄膜。

A: リチウム

B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素

C: イオウ

D: 銀

【請求項2】 前記無機固体電解質薄膜が、さらに酸素または窒素の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1に記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項3】 前記無機固体電解質薄膜に含まれる銀が、2原子%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項4】 前記無機固体電解質薄膜に含まれる銀が、0.5原子%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項5】 前記無機固体電解質薄膜が、非晶質であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項6】 前記無機固体電解質薄膜のイオン伝導度が、25℃で $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項7】 前記無機固体電解質薄膜の活性化エネルギーが30kJ/mol以下であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項8】 前記無機固体電解質薄膜の形成方法が、スパッタリング、真空蒸着、レーザアブレーション、イオンプレーティングのいずれかであることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜。

【請求項9】 リチウム金属またはリチウムを含有する金属上に請求項1から8のいずれかに記載の無機固体電解質薄膜が形成された積層体を具えることを特徴とするリチウム電池部材。

【請求項10】 前記積層体をリチウム二次電池の負極に用いることを特徴とする請求項9に記載のリチウム電池部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機固体電解質薄膜およびそれを用いたリチウム電池部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機電解液を使用したリチウム二次電池の実用化が進展している。その特徴とするところは、他の電池と比較して、単位体積あるいは単位重量当たりのエネルギー出力が高いことであり、移動体通信、ノートパソコンや電気自動車用電源として実用化開発が進められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、無機固体電解質のイオン伝導度が低いと、内部抵抗が高くなり、またイオンの流れが一様にならないという問題がある。従って、無機固体電解質のイオン伝導度は、有機電解液のそれと同等以上であることが望ましい。

【0004】 また、電池は-20℃程度の環境での使用も想定されるため、温度の低下による固体電解質のイオン伝導度の低下はできるだけ小さいこと、すなわち活性化エネルギーが小さいことが望まれている。

【0005】 本発明の主目的は、室温でのイオン伝導度が高く、かつ活性化エネルギーが小さい無機固体電解質薄膜と、それを用いたリチウム電池部材を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、無機固体電解質薄膜に銀を添加することで上記の目的を達成する。すなわち、本発明の無機固体電解質薄膜は、次のA~Dに示した成分を含むことを特徴とする。

A: リチウム

B: リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選択された1種類以上の元素

C: イオウ

D: 銀

【0007】 無機固体電解質薄膜に銀を含有することにより、イオン伝導度が向上し、活性化エネルギーが下がる。これは、微量の銀が入ることにより、リチウムイオンが伝導する適当なサイトがより多く提供されるためと推定される。

【0008】 無機固体電解質としては、硫化物系、酸化物系、窒化物系およびこれらの混合系である酸窒化物系、酸硫化物系が考えられる。硫化物としては、 Li_2S 、及び Li_2S と SiS_2 、 GeS_2 、 Ga_2S_3 との化合物などが挙げられる。酸窒化物としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - x\text{N}_{2x/3}$ ($0 < x < 4$)、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - x\text{N}_{2x/3}$ ($0 < x < 3$) などが挙げられる。

【0009】 銀の含有量は、2原子%以下、より好ましくは0.5原子%以下とする。2原子%よりも多く銀を含有しても、イオン伝導度の向上と活性化エネルギーの低減があまり期待できず、不必要に銀を含有することになるからである。特に、0.5原子%以下の含有量でもイオン伝導度の向上と活性化エネルギーの低減効果が得られる。銀の下限値は0.01原子%以上である。0.01原子%未満であればイオン伝導度の向上と活性化エネルギーの低減効果が不十分だからである。

【0010】 その他、イオウを含有することで、リチウム金属の表面において傾斜組成層を形成しやすくなる。傾斜組成層とは、リチウム金属とリチウム含有無機化合物の混じった層である。これがリチウム金属の界面に形成されると、充放電時における負極でのリチウム金属の

析出・溶解の際に、リチウム金属と固体電解質薄膜との界面に隙間ができて有機電解液が浸入して固体電解質薄膜が剥離するのを防ぐことができる。

【0011】さらに、酸素と窒素の少なくとも一方を含有することにより、その効果は強められることも判明した。これは、酸素または窒素がリチウム金属との反応性が高く、より強固に無機固体電解質薄膜とリチウム金属とを結合するためである。また、酸素と窒素の少なくとも一方の含有により 10^{-3} オーダーという高いイオン伝導度可以实现できる。これは、構成する元素間の極性および歪導入の効果に起因するものと考えられる。そして、特に、酸硫化物系電解質薄膜の欠点である高い吸湿性を抑制することにも効果がある。

【0012】無機電解質薄膜中のリチウム元素含有量は、30原子%以上で75原子%以下であることが望ましい。30原子%未満ではイオン伝導度が低くなり、高抵抗化する。また、無機固体電解質薄膜とリチウム金属層との密着性が低下する。一方、75原子%を超える組成では、無機固体電解質薄膜とリチウム金属層との密着性は向上するが、無機固体電解質薄膜が多結晶化および多孔質化して、緻密な無機固体電解質の連続膜の形成が困難になる。その上、電子伝導性が発現し、電池を構成した際に内部短絡を引き起こし、電池性能を低下させる。従って、電解質薄膜は非晶質体であることが好ましい。

【0013】無機固体電解質のリチウム以外の含有成分では、リン、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウムおよびガリウムよりなる群から選ばれた1種類以上の元素（以下、これらの元素を「添加元素」と称する）を含有し、かつイオウを含有していることが好適である。無機固体電解質は非晶質体であることが有効であるが、「添加元素」は、イオウを介してネットワーク構造を構成して、この非晶質骨格を形成することが可能であり、かつリチウムイオンが伝導するのに最適な大きさのサイトを供給することができる。また、「添加元素」は、非晶質骨格の末端のイオウ原子を、正電荷であるリチウムイオンを捕捉するのに最適な強度の負電荷に帯電させることができる。すなわち、この負電荷の末端イオウ原子は、正電荷のリチウムイオンを適度に緩やかに捕捉し、不必要に強固に固定することなく、リチウムイオンの伝導を助ける働きをする。

【0014】本発明の電解質薄膜の厚みは、50nm以上で50 μ m以下とすることが好ましい。厚みが50 μ mを超える場合、負極表面の被覆効果による正極との接触の抑制および電解液との反応抑制効果はさらに高くなるが、抵抗が高くなるため、電池性能を低下させる。加えて、膜を形成するに要する時間、エネルギーが大きくなりすぎ、実用的ではない。特に、電解質薄膜のイオン伝導の抵抗が高くなり、出力電流を大きくとれない問題が生じる。

【0015】また、厚みが50nm未満の場合、薄膜の電解

質にピンホールの形成を抑制するのが困難になり、有機電解液を含む正極を使用した場合、正極よりの電解液がピンホールを通して負極表面に進入して、負極との反応によりデンドライトの形成を起こさせる問題が生じる。

【0016】本発明の無機固体電解質薄膜の製造方法は特に限定されない。公知の製造技術を用いて形成することができる。例えば、スパッタリング、真空蒸着、レーザーアブレーション、イオンプレーティングのいずれかが好適である。

10 【0017】本発明の無機固体電解質薄膜は、正極と負極との間に挟み込んで積層体を構成し、この積層体を電池ケースに収納して封口することでリチウム電池として利用することができる。より詳細に説明すると、まず負極集電体と負極を接合し、負極上に、有機電解液を含まない無機系の固体電解質薄膜を形成して、負極と電解質薄膜との接合体を作製する。さらに、正極集電体上に、有機高分子を含有する正極材料を形成して正極とする。これらの接合体と正極とを合体して、リチウム二次電池を作製する。また、正極と固体電解質薄膜との間にセパレータを設けても良い。各構成部材の詳細は次の通りである。

【0018】負極集電体には、銅などをの金属箔が利用できる。

【0019】負極は、リチウムを含有する材料であれば良く、リチウム金属自体はもちろんリチウム合金も利用できる。リチウム合金の具体例としては、In、Ti、Zn、Bi、Sn等との合金が挙げられる。また、このリチウム含有材料の表面に、リチウムと合金または金属間化合物を形成する金属、たとえばAl、In、Bi、Zn、Pbなどの金属薄膜を形成しても良い。この金属薄膜とリチウム含有材料とからなる負極を用いることで、充放電時のリチウム金属の移動が円滑になり、リチウム金属の利用厚みが増加する。また、充放電時の負極の変形が均一になり、電解質薄膜への歪を低減できる。

【0020】セパレータには、リチウムイオンが移動できる細孔を有し、有機電解液に不溶で安定したものをを用いる。例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂などから形成された不織布や多孔質材が利用できる。その他、細孔を有する金属酸化物フィルムなどでも良い。

【0021】正極の材質には、有機高分子のバインダ中に活物質を含有したものが好適である。バインダとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートあるいはジメチルカーボネート等の有機溶媒を含有しているポリアクリロニトリル系高分子、ポリエチレンオキサ

40 (0<X<1)の少なくとも一種が好適である。さらに、電子導電性を付与するために炭素粉末を混合するこ

とが望ましい。

【0022】電池の性能上の実用的な見地から、主に正極中の活物質の周りに限定して有機電解液を含有させても良い。この型のリチウム二次電池の利点として、有機電解液量の削減、負極への金属リチウムのデンドライト成長の抑制、負極表面の被覆効果による正極との接触の抑制および電解液との反応抑制がある。

【0023】正極集電体には、銅箔やアルミ箔などが好適である。

【0024】その他の電池構造として、負極に最初からリチウム含有材料を用いておく必要はなく、負極集電体上に、直接に無機固体電解質薄膜を形成した構造であっても十分にリチウム二次電池の性能を発揮する。すなわち、正極中には充分なりチウム成分を含有しており、充電時に負極集電体と無機固体電解質薄膜の間にリチウム金属を蓄えることが可能となる。

【0025】さらに他の電池構造としては、上述した積層型ボタン電池の他、負極、電解質薄膜、正極を積層して巻くことによって円筒状にしたものでも良い。

*【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

＜実施例1＞スパッタリング、真空蒸着、レーザアブレーション、イオンブレーティングの各方法により、リチウム金属の基板上に厚さ1μmの無機固体電解質薄膜を形成した。銀の添加は、ターゲットもしくは蒸着原料に、銀粉末(または銀粒)あるいは酸化銀粉末を用いることにより行った。そして、薄膜の組成、イオン伝導度と活性化エネルギーの評価を行った。薄膜の組成は、EPMA(Electron Probe MicroAnalyzer)により分析を行った。イオン伝導度は、25℃において、薄膜上に櫛型電極を形成し、複素インピーダンスを測定することにより評価した。活性化エネルギーは、イオン伝導度の温度変化を測定することにより評価した。さらに、薄膜をX線回折測定の結果、いずれの薄膜もハローパターンのみで非晶質状態であることが確認された。評価結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

| No | 成膜手法 | 成分(原子比) | イオン伝導度 S/cm | 活性化エネルギー kJ/mol |
|----|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|
| 0 | スパッタリング | 60Li ₂ S-40SiS ₂ | 2.5×10 ⁻⁴ | 40 |
| 1 | スパッタリング | 59.7Li ₂ S-39.8SiS ₂ -0.5Ag | 1.9×10 ⁻³ | 28 |
| 2 | スパッタリング | 54Li ₂ S-36SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -9Ag | 3.5×10 ⁻⁴ | 38 |
| 3 | スパッタリング | 56.4Li ₂ S-37.6SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -5Ag | 4.3×10 ⁻⁴ | 30 |
| 4 | スパッタリング | 58.2Li ₂ S-38.8SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -2Ag | 1.5×10 ⁻³ | 29 |
| 5 | スパッタリング | 59.1Li ₂ S-39.4SiS ₂ -1Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.5×10 ⁻³ | 27 |
| 6 | スパッタリング | 52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.4×10 ⁻³ | 27 |
| 7 | スパッタリング | 59.1Li ₂ S-39.4SiS ₂ -1Li ₃ PO _{3.9} N _{0.1} -0.5Ag | 1.5×10 ⁻³ | 29 |
| 8 | 真空蒸着 | 59.7Li ₂ S-39.8SiS ₂ -0.5Ag | 2.1×10 ⁻³ | 27 |
| 9 | 真空蒸着 | 59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.5×10 ⁻³ | 26 |
| 10 | 真空蒸着 | 59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -0.9Li ₃ SiO ₄ -0.5Ag | 2.0×10 ⁻³ | 28 |
| 11 | 真空蒸着 | 54.3Li ₂ S-44.3SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.4×10 ⁻³ | 27 |
| 12 | 真空蒸着 | 69.1Li ₂ S-29.5SiS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.3×10 ⁻³ | 27 |
| 13 | レーザアブレーション | 52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.3×10 ⁻³ | 27 |
| 14 | イオンブレーティング | 52.1Li ₂ S-45.9SiS ₂ -1.5Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.5×10 ⁻³ | 28 |
| 15 | 真空蒸着 | 59.1Li ₂ S-39.5GeS ₂ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 2.0×10 ⁻³ | 28 |
| 16 | 真空蒸着 | 59.1Li ₂ S-39.5Ga ₂ S ₃ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 1.9×10 ⁻³ | 28 |
| 17 | 真空蒸着 | 59.1Li ₂ S-39.5B ₂ S ₃ -0.9Li ₃ PO ₄ -0.5Ag | 1.8×10 ⁻³ | 29 |
| 18 | 真空蒸着 | 59.1Li ₂ S-39.5SiS ₂ -1.39Li ₃ PO ₄ -0.01Ag | 1.0×10 ⁻³ | 30 |

【0028】No.0は比較のための、銀を添加しない試料である。表1からわかるように、銀を添加することにより、イオン伝導度が向上し、活性化エネルギーが下がっている。銀の添加量は、2原子%以下が望ましく、さらには0.5原子%以下が望ましいことがわかる。

【0029】＜実施例2＞厚み30μmで100mm×50mmの銅箔1(負極集電体)に、厚みが50μmで同じサイズのリチウム金属箔2を貼り合わせた。銅箔1とリチウム金属箔2を貼り合わせる代わりに、銅箔上にリチウム金属を真空蒸着しても良い。このリチウム金属箔2上に、表1のNo.6の条件で厚さ1μmの無機固体電解質薄膜3を形成した。この薄膜3もX線回折測定の結果、非晶質状態であった。得られた積層体の模式図を図1に示す。

【0030】次に、この積層体を負極に用いたリチウム二次電池を作製する。エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)の混合溶液を加熱し、ポリアクリロニトリル(PAN)を高濃度に溶解させたものを冷却して、LiPF₆が溶解しているEC、PCを多量に含有するPANを作製した。このPAN中に活物質となるLiCoO₂粒子および電子伝導性を付与する炭素粒子を混合し、20μm厚のアルミ箔(正極集電体)上に前記混合物質を300μmの厚みで塗布して正極とした。

【0031】無機固体電解質薄膜を形成した負極、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、及び正極を、ステンレス製密封容器に重ねて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩と

(5)

特開 2 0 0 2 - 2 0 3 5 9 3
8

7
して1モル%のLiPF₆を溶解させた有機電解液を滴下して、露点-60℃以下のアルゴンガス雰囲気下においてリチウム二次電池を作製した。

【0032】作製した電池の充放電特性を評価した。その結果充電電圧を4.2Vとして100mA放電により、3.5Vまで電圧が低下するまでの容量は0.5Ah(アンペア時)であった。また、エネルギー密度は500Wh(ワット時)/l(リットル)であった。さらに同一の条件の200回のサイクル充放電でも電池特性の低下はほとんど見られず、負極のリチウム金属からのデンドライトの成長も見られなかった。また、ガスなどの発生もなく、きわめて良好な安定性を示した。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明無機固体電解質薄膜によれば、室温でのイオン伝導度が高く、かつ活性化エネルギーを小さくすることができる。従って、この電解質薄膜をリチウム電池部材として利用することで、内部抵抗が小さく、かつ温度低下による性能の低下を抑制できるリチウム電池を得ることができる。

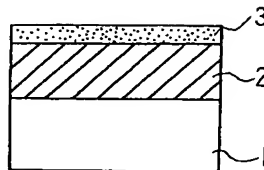
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電解質薄膜と、負極、負極集電体の積層体の断面図である。

10 【符号の説明】

- 1 銅箔
- 2 リチウム金属箔
- 3 電解質薄膜

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 山中 正策
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4K029 AA02 BA51 BA64 CA01 CA03
CA05 DB20
5H029 AJ06 AK03 AL12 AM12 AM14
BJ03 BJ12 CJ24 DJ04 DJ09
DJ13 DJ18 EJ01 EJ03 EJ05
EJ06 EJ07 EJ08 HJ00 HJ01
HJ14 HJ20
5H050 AA06 AA12 BA16 CA08 CA09
CB12 DA03 DA13 DA19 FA02
FA05 FA18 FA20 GA24 HA00
HA01 HA14 HA17